

V201

Das Dulong-Petitsche Gesetz

David Rolf

david.rolf@tu-dortmund.de

Jonah Blank

jonah.blank-dortmund.de

Durchführung: 07.11.2017

Abgabe: 14.11.2017

Inhaltsverzeichnis

1 Zielsetzung	3
2 Theorie	3
2.1 Wärmekapazität	3
2.2 Dulong-Petit in der klassischen Physik	4
2.3 Dulong-Petit in der Quantenmechanik	5
3 Aufbau	5
4 Durchführung	6
4.1 Wärmekapazität des Kalorimeters	6
4.2 Wärmekapazität der Proben	6
5 Auswertung	6
5.1 Die Wärmekapazität des Kalorimeters	6
5.2 Bestimmung der Molwärme von verschiedenen Materialen	7
5.2.1 Kupfer	7
5.2.2 Blei	7
5.2.3 Graphit	8
6 Diskussion	9
Literatur	10

1 Zielsetzung

Ziel des Versuchs ist es die Wärmekapazität verschiedener Metalle zu ermitteln, um zu bestimmen, ob die Schwingungen von Atomen im Festkörper den Gesetzen der klassischen Physik oder Quantenmechanik folgen.

2 Theorie

2.1 Wärmekapazität

Die Molwärme C eines Körpers bezeichnet seine Proportionalität zwischen der aufgenommenen Wärme dQ und der Veränderung der Temperatur dT .

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (1)$$

Man unterscheidet dabei die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck C_p und die bei konstantem Volumen C_v .

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik für die Innere Energie U eines Systems lautet

$$dU = dQ - pdV$$

für $V = \text{const}$ folgt $dV = 0$ und damit $dU = dQ$. Damit ergibt sich für die Wärmekapazitäten:

$$C_v = \left(\frac{dU}{dT} \right)_v \quad (2)$$

und

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p \quad (3)$$

Das Verhältnis zwischen diesen beiden lässt sich durch

$$C_v = C_p - 9, \alpha^2 \kappa V_0 T \quad (4)$$

beschreiben^[1], wobei α der Ausdehnungskoeffizient und κ die Kompressibilität des Stoffes ist. V_0 ist das Molvolumen und kann als

$$V_0 = \frac{M}{\rho}$$

mit der molaren Masse M und der Dichte ρ geschrieben werden. Die Wärmekapazität $c_g m_g$ eines Kalorimeters lässt sich durch die Mischtemperatur T_m von zwei Wassermengen mit verschiedenen Temperaturen T_x und T_y und den Massen m_x und m_y , sowie die Wärmekapazität des Wassers $c_w \approx 4,18 \text{ J/(g K)}$ bestimmen^[1]:

$$c_g m_g = \frac{c_w m_y (T_y - T_m) - c_w m_x (T_m - T_x)}{(T_m - T_x)} \quad (5)$$

Damit lässt sich auch die spezifische Wärmekapazität einer Probe c_k bestimmen als [1]

$$c_k = \frac{(c_W m_W + c_g m_g)(T_m - T_W)}{m_k(T_k - T_m)}. \quad (6)$$

Daraus und mit Gleichung (4) folgt für C_V :

$$C_V = c_k M - 9, \alpha^2 \kappa \frac{M}{\rho} T. \quad (7)$$

2.2 Dulong-Petit in der klassischen Physik

Laut dem Dulong-Petitschen Gesetz beträgt die spezifische Wärmekapazität C_V unabhängig von den Eigenschaften des Körpers den Wert

$$C_V = 3R,$$

wobei

$$\begin{aligned} R &= N_A k_B \\ &= 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \end{aligned} \quad (8)$$

ist. Aus der klassischen Sichtweise lässt sich dies dadurch errechnen, dass die Atome in einem Festkörper sich nur in Form von Schwingungen und damit wie der bekannte harmonischer Oszillator bewegen können. Die mittlere innere Energie beträgt in diesem Fall

$$\langle U \rangle = \langle E_{\text{pot}} \rangle + \langle E_{\text{kin}} \rangle = 2\langle E_{\text{kin}} \rangle \quad (9)$$

Da außerdem nach dem Äquipartitionstheorem ein Atom eine mittlere kinetische Energie

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

pro Freiheitsgrad f besitzt, folgt aus Gleichung (9) eine mittlere Gesamtenergie

$$\langle U \rangle = k_B T. \quad (10)$$

Betrachtet man nun ein mol Atome muss das dies mit der Avogadrokonstanten $N_A = 6,2 \times 10^{23}$ multipliziert werden. Mit Gleichung (8) und unter Berücksichtigung, dass jedes Atom drei Freiheitsgrade der Rotation besitzt folgt schließlich

$$\langle U \rangle = 3RT \quad (11)$$

und somit aus Gleichung (2)

$$C_V = 3R \quad (12)$$

2.3 Dulong-Petit in der Quantenmechanik

Bei hohen Temperaturen trifft diese spezifische Wärmekapazität auf alle festen Elemente zu, sie werden jedoch bei geringen Temperaturen beliebig klein. Da beim klassischen Ansatz davon ausgegangen wird, dass Energien in beliebig kleinen Beträgen aufgenommen und abgegeben werden können, kann dieser das Phänomen der geringen Kapazität nicht erklären.

In der Quantentheorie aber wird davon ausgegangen, dass Energie nur gequantelt, also in diskreten Beträgen aufgenommen und abgegeben wird.

Das Atom, also der harmonisch mit der Frequenz ω schwingende Oszillator kann deshalb seine Gesamtenergie nur um

$$\Delta U = \hbar \omega \quad (13)$$

oder Vielfache davon verändern. Daher kann man nicht mehr mit einer lineare T -Abhängigkeit ausgegangen, sondern muss die Boltzmann-Verteilung berücksichtigt werden.

So erhält man als neue mittlere Gesamtenergie pro Freiheitsgrad [1]

$$\langle U \rangle = \frac{\hbar \omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1}$$

und für die Gesamtenergie von einem mol Atomen

$$\langle U \rangle = \frac{3N_A \hbar \omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1}. \quad (14)$$

Für $T \rightarrow 0$ geht auch $\langle U \rangle$ gegen null und beschreibt somit die abweichenden C_V -Werte für geringe Temperaturen. Für hohe Temperaturen wird $\langle U \rangle \approx 3N_A k_B T = 3RT$ wie im klassischen Fall.

3 Aufbau

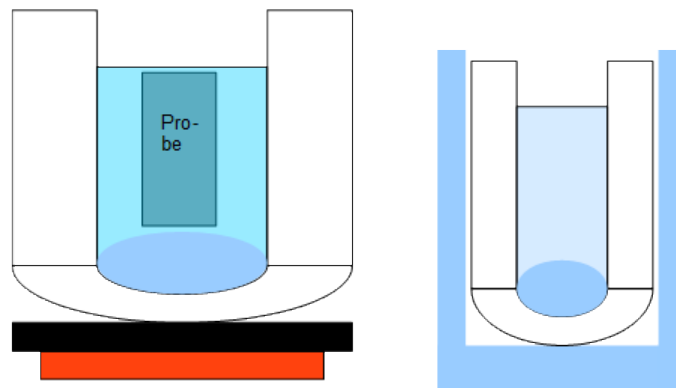


Abbildung 1: Schema des Wasserbads und des Kalorimeters

4 Durchführung

Zum Befüllen des Kalorimeters wird immer dasselbe Becherglas verwendet, dessen Masse zuvor bestimmt wurde. Nach jeder Bestimmung der jeweiligen Mischtemperatur wird das Kalorimeter geleert, neu befüllt und seine Temperatur notiert. Weiterhin wird auch jedes Mal die Füllmasse des Kalorimeters bestimmt.

4.1 Wärmekapazität des Kalorimeters

Zur Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters wird das Becherglas gefüllt, die Masse des Wassers bestimmt und das Kalorimeter mit einem Teil des Wassers befüllt. Es wird die Temperatur gemessen und der Rest des Wassers im Glas auf einer Herdplatte erhitzt. Die Temperatur des heißen Wassers wird gemessen und der restliche Inhalt des Glases in das Kalorimeter gegeben. Die sich daraus ergebende Mischtemperatur wird notiert.

4.2 Wärmekapazität der Proben

Es wird je drei Mal eine Bleiprobe, eine Kupferprobe und eine Graphitprobe in einem Wasserbad erhitzt, die Temperatur notiert und in das kalte Wasser des Kalorimeters getaucht. Die entstehende Mischtemperatur wird notiert.

5 Auswertung

Mithilfe der Messdaten soll die Molwärme von Blei, Kupfer und Graphit berechnet werden. Dazu müssen die Wärmekapazität des Kalorimeters, sowie die spezifischen Wärmekapazitäten der einzelnen Materialien bestimmt werden. Die Fehlerrechnung wurde mithilfe von Uncertainties [3] durchgeführt.

5.1 Die Wärmekapazität des Kalorimeters

Die Wärmekapazität $c_g m_g$ des Kalorimeters lässt sich gemäß Formel (5) bestimmen. Die spezifische Wärmekapazität ist als $c_w = 4,18 \text{ J/(g K)}$ [1] gegeben. Die zugehörigen Messwerte befinden sich in Tabelle 1.

Tabelle 1: Die gemessenen Daten für die Massen und Temperaturen.

T_x/K	T_y/K	m_x/g	m_y/g
21,10	83,00	270,16	498,05

Es folgt:

$$c_g m_g = 1842,47 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

5.2 Bestimmung der Molwärme von verschiedenen Materialien

Die Molwärme der Materialien wird über die spezifische Wärmekapazität berechnet. Diese wird aus den Messergebnissen bestimmt. Die Werte für α , κ , M und ρ werden aus der Tabelle der Versuchsanleitung übernommen[1].

5.2.1 Kupfer

Mit den Messwerten aus Tabelle 2 und den Formeln (6) und (7) folgen die jeweiligen Werte c_k und C_V aus Tabelle 3.

Tabelle 2: Die Messwerte für Kupfer.

	Messung 1	Messung 2	Messung 3
m_K/g	235,55	235,55	235,55
m_W/g	712,92	716,42	676,50
T_K/K	84,0	83,9	85,0
T_W/K	22,0	22,6	22,1
T_M/K	24,9	24,7	24,4

Tabelle 3: Die berechneten Werte für c_k und C_V von Kupfer.

	Messung 1	Messung 2	Messung 3
$c_K/\frac{J}{g\,K}$	0,84	0,84	0,84
$C_V/\frac{J}{mol\,K}$	52,38	37,80	38,79

Für die Mittelwerte gilt:

$$c_k = (0,69 \pm 0,07) \frac{J}{g\,K}$$
$$C_V = (43 \pm 5) \frac{J}{mol\,K}$$

Verglichen mit dem Literaturwert $c_1 = 0,381 J/(g\,K)$ [2] ergibt sich für c_k eine Abweichung von 80,6 % und für C_V im Vergleich zu den erwarteten 3R eine Abweichung von 72,4 % .

5.2.2 Blei

Mit den Messwerten aus Tabelle 4 und den Formeln (6) und (7) folgen die jeweiligen Werte c_k und C_V aus Tabelle 5.

Tabelle 4: Die Messwerte für Blei.

	Messung 1	Messung 2	Messung 3
m_K/g	541,89	541,89	541,89
m_W/g	691,58	693,24	713,60
T_K/K	83,0	85,3	93,0
T_W/K	23,0	21,6	21,3
T_M/K	25,4	24,1	24,2

Tabelle 5: Die berechneten Werte für c_k und C_V von Blei.

	Messung 1	Messung 2	Messung 3
$c_K/\frac{J}{g\,K}$	0,30	0,30	0,30
$C_V/\frac{J}{mol\,K}$	60,81	59,70	63,03

Für die Mittelwerte gilt:

$$c_k = (0,304 \pm 0,005) \frac{J}{g\,K}$$

$$C_V = (61 \pm 1) \frac{J}{mol\,K}$$

Verglichen mit dem Literaturwert $c_l = 0,129 J/(g\,K)$ [2] ergibt sich für c_k eine Abweichung von 133,8 % und für C_V im Vergleich zu den erwarteten $3R$ eine Abweichung von 145,4 %

5.2.3 Graphit

Mit den Messwerten aus Tabelle 6 und den Formeln (6) und (7) folgen die jeweiligen Werte c_k und C_V aus Tabelle 7.

Für die Mittelwerte gilt:

$$c_k = (1,6 \pm 0,1) \frac{J}{g\,K}$$

$$C_V = (19 \pm 1) \frac{J}{mol\,K}$$

Verglichen mit dem Literaturwert $c_l = 0,715 J/(g\,K)$ [2] ergibt sich für c_k eine Abweichung von 127,1 % und für C_V im Vergleich zu den erwarteten $3R$ eine Abweichung von -22,6 %

Tabelle 6: Die Messwerte für Graphit.

	Messung 1	Messung 2	Messung 3
m_K/g	106,43	106,43	106,43
m_W/g	703,94	669,04	697,62
T_K/K	83,3	84,0	84,4
T_W/K	21,6	21,6	21,6
T_M/K	24,5	24,1	24,0

Tabelle 7: Die berechneten Werte für c_k und C_V von Graphit.

	Messung 1	Messung 2	Messung 3
$c_K/\frac{J}{gK}$	1,84	1,84	1,84
$C_V/\frac{J}{molK}$	22,09	18,00	17,67

6 Diskussion

Es ist zu beobachten, dass die ermittelten Werte von C_V sehr stark von den zu erwartenden $3R$ abweichen. Dies liegt an den schon stark von den Literaturwerten abweichenden c_k . Aufgrund der starken Abweichungen kann keine Aussage über die Richtigkeit der klassischen Methode getroffen werden.

Die starken Abweichungen der c_k nach oben könnte von verschiedenen Faktoren abhängen. Zum einen erscheint der ermittelte Wert für $c_g m_g$ extrem groß, da bei einer Abschätzung etwa ein Wert von 250 J/K zu erwarten wäre.

Andererseits könnte der falsche Wert durch falsche beziehungsweise unpräzise Messung der Temperaturen zustande gekommen sein, da hier eine Abweichung von 1 K bereits beinahe zu einer Verdoppelung der Ergebnisse führen kann.

Ebenso können die Massen leicht von ihrem wahren Gewicht abweichen, da sie zusammen mit ihrer Halterung gewogen wurden und entsprechend für das Gewicht eine Differenz gebildet werden musste. Die Waage könnte zusätzlich falsch geeicht sein.

Literatur

- [1] TU Dortmund. *V201 Das Dulong-Petitsche Gesetz*. URL: <http://129.217.224.2/HOMEPAGE/PHYSIKER/BACHELOR/AP/SKRIPT/V201.pdf> (besucht am 13.11.2017).
- [2] CHEMIE.DE Information Service GmbH. *Liste der spezifischen Wärmekapazitäten*. URL: http://www.chemie.de/lexikon/Liste_der_spezifischen_W%C3%A4rmekapazit%C3%A4ten.html (besucht am 02.07.2017).
- [3] Eric O. Lebigot. *Uncertainties: a Python package for calculations with uncertainties*. Version 3.0.1. URL: <http://pythonhosted.org/uncertainties/> (besucht am 13.11.2017).